

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-216965

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

| | | | | |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 J 9/06 | CEV | | C 0 8 J 9/06 | CEV |
| // C 0 8 L 27:06 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-48128

(22) 出願日 平成8年(1996)2月9日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 田中 洋二

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 嶋 彦信

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱変形性に優れた、発泡セル状態及び表面性状の良い発泡成形品を与える、加工性の良い塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 塩化ビニル系樹脂20~60重量部と(B) 塩素含有量60~70重量%の塩素化塩化ビニル樹脂80~40重量部の合計100重量部の樹脂に、(C) ポリメチルメタクリレート系加工助剤0.5~30重量部及び(D) 有機並びに無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)塩化ビニル系樹脂20～60重量部と(B)塩素含有量60～70重量%の塩素化塩化ビニル樹脂80～40重量部の合計100重量部の樹脂に、(C)ポリメチルメタクリレート系加工助剤0.5～30重量部及び(D)有機並びに無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 塩化ビニル系樹脂(A)の平均重合度が400～1200である請求項1記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】 塩素化塩化ビニル樹脂が、平均重合度400～1200で、塩素含有率が62～68重量%のものである請求項1又は請求項2記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形加工性良く、かつ耐熱変形性が良好で、均一微細な発泡セルと平滑な表面を有する発泡成形品を与えることのできる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂は良好な物理的、化学的性質を有しているので多岐の用途に供されている。建材、建具、家具等の木材に代る用途の押出発泡成形品は、ポリメチルメタクリレート系加工助剤の存在下で有機発泡剤と無機発泡剤を併用することにより均一微細なセルと滑らかな成形品表面を実現して可能になった(特公昭63-9540)。しかし、日当りの良い場所での戸枠や出窓枠では、特に夏の強い日射しにより熱変形を起こし易い問題を有していた。また、浴室での建材用途においてシャワー等により60～90℃の高温水が頻繁にかかると、変形を起こす危険性があった。発泡成形樹脂製品の耐熱性の改善法としては、塩化ビニル樹脂より耐熱性の大きな塩素化塩化ビニル樹脂を用いて低級アルコールを発泡剤とする発泡押出成形法が提案されている(特開昭53-64276号、特開昭53-66963号、特開昭53-79959号各公報等)。しかし、これらの方法による成形品は、発泡倍率25～50倍の高倍率にて主として温水配管や蒸気配管に接する用途に用いて保温目的を達成するものの、成形品表面は荒れてスキン層のないものであり、発泡セルも粗大なセルが多くて大きさが不均一であり、釘止めやビス止めの利きが悪くて建材には向かないものである。また、塩化ビニル樹脂にメタクリル酸エステル系樹脂を添加して微細な重炭酸塩のみを発泡剤として熱安定性を改良した微細な発泡体を得る塩化ビニル系樹脂組成物が提案された(特開平6-9813号公報)。しかし、これによっても得られる成形品は均一微細なセルの実現が困難であり、また、耐熱変形性は依然として解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱変形性が改善された、均一微細なセルと美麗な表面を有する発泡成形品を与える加工性の良い塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、塩化ビニル系樹脂と塩素化塩化ビニル樹脂とを併用し、更にポリメチルメタクリレート系加工助剤及び有機発泡剤並びに無機発泡剤を配合して発泡成形することにより上記の目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) (A)塩化ビニル系樹脂20～60重量部と
(B)塩素含有量60～70重量%の塩素化塩化ビニル樹脂80～40重量部の合計100重量部の樹脂に、
(C)ポリメチルメタクリレート系加工助剤0.5～30重量部及び(D)有機並びに無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物、
(2) 塩化ビニル系樹脂(A)の平均重合度が400～1200である請求項1記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物、
(3) 塩素化塩化ビニル樹脂が、平均重合度400～1200で、塩素含有率が62～68重量%のものである請求項1又は請求項2記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における(A)成分の塩化ビニル系樹脂には、塩化ビニル単独重合体のほか、塩化ビニルを主成分とするこれと共重合可能な単量体との共重合体が用いられる。かかる共重合可能な単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸及びその誘導体；マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノメチル等の不飽和二塩基酸及びその誘導体；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のビニリデン化合物；プロピレン、ブテン等の α -オレフィン類等が挙げられる。これらの単量体は共単量体として単独でも、2種以上組合わせて用いても良い。(A)成分の塩化ビニル系樹脂の平均重合度(JIS K 6721による)は400～1200が好ましく、より好ましくは500～800である。平均重合度が400より小さいと発泡倍率が上がりにくい傾向があり、1200より大きいと発泡セルの大きさが不均一になる虞れがある。平均粒径は80～200 μ mのものが好ましく用いられる。

【0006】本願発明において(B)成分として用い

れる塩素化塩化ビニル樹脂は、平均粒径80~150 μ mのものが好ましい。平均重合度は400~1200、好ましくは500~800のものである。平均重合度が400より小さいと成形品の機械的強度を低下させる傾向があり、また、1200より大きいと熔融粘度が高くなり発泡倍率を上げにくくなる。塩素化塩化ビニル樹脂の塩素含有率は60~70重量%、好ましくは62~68重量%である。塩素含有率が60重量%より小さいと耐熱変形性向上効果が小さく、70重量%より大きいと熔融粘度が高くなり発泡成形がしにくくなる。

【0007】本発明において塩化ビニル系樹脂(A)と塩素化塩化ビニル樹脂(B)とを重量比で(A)/
(B)=20/80~60/40の範囲で、好ましくは35/65~50/50の範囲で使用する。塩化ビニル系樹脂と塩素化塩化ビニル樹脂の重量比の値が20/80より小さいと発泡成形の加工性が悪くなり、また、60/40より大きいと耐熱変形性向上効果が小さい。

【0008】本発明組成物の(C)成分のポリメチルメタクリレート系加工助剤としては、メタクリル酸メチル単独重合体のほか、これと共重合可能な単量体、即ち、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の1種又は2種以上との共重合体であってメタクリル酸メチルを50重量%以上、好ましくは80重量%以上有するものが用いられる。(C)成分のポリメチルメタクリレート系加工助剤として、特公平5-38014号公報に開示されているメタクリル酸エステル系重合体、即ち、粒子の内部がメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルの共重合体で、その外側をメタクリル酸メチル単独の重合体またはメタクリル酸メチル主体の共重合体で被覆した樹脂のような二段構造の樹脂粒子であってもよい。(C)成分として用いられるポリメチルメタクリレート系加工助剤は、その0.1grを溶解したクロロホルム溶液100mlの25℃における比粘度が0.10~1.00であることが好ましく、0.20~0.80の範囲であるとより好ましい。上記比粘度の値が0.10未満の場合は発泡成形品の表面が粗れる傾向があり、また、1.00を越えると均一溶融に時間を要する虞れがある。

【0009】(C)成分のポリメチルメタクリレート系加工助剤は、塩化ビニル系樹脂と塩素化塩化ビニル樹脂の熔融粘度特性を改良し、発泡セルの膜強度を保持して破壊され難くする作用を有する。(C)成分の使用量は、前記(A)成分及び(B)成分の樹脂合計100重量部当たり0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部である。使用量が0.5重量部未満であると、発泡時の膜強度の保持力が弱く、発泡セルは破壊され易い。また、使用量が30重量部を越えると熔融粘度が高くなり、発熱が大きくなって樹脂の熱劣化を起こし易くな

たり、発泡セルの大きさが不均一になり易い。

【0010】(D)成分の発泡剤としては、熱分解型の有機発泡剤と熱分解型の無機発泡剤とが併用される。該有機発泡剤の例としては、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)およびトルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジド類等が挙げられる。上記有機発泡剤に熱分解型の無機発泡剤である重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等から選択される発泡剤を併用する。熱分解型の有機及び無機発泡剤を併用することにより、均一微細な発泡セルと、滑らかで光沢があり硬度の高い表面層を有する発泡成形品が得られる。発泡剤の使用量は、発泡剤の種類、加工条件の選択に伴って適宜決めることができるが、通常前記(A)成分及び(B)成分の樹脂合計100重量部当たり有機発泡剤は0.05~1.0重量部が好ましく、より好ましくは0.1~0.5重量部であり、無機発泡剤は、0.1~5.0重量部が好ましく、より好ましくは0.5~3.0重量部である。有機発泡剤及び無機発泡剤使用量が各々0.05重量部及び0.1重量部未満の場合は有効な発泡倍率が得られ難い。また、有機発泡剤を1.0重量部を越えて添加すると組成物の熱安定性が悪化する虞れがあり、無機発泡剤を5.0重量部より多く用いると微細な発泡セルが生成し難い傾向がある。

【0011】本発明組成物には、上記の各成分に加えて、通常の塩化ビニル系樹脂の加工時に用いられる熱安定剤や滑剤のほか、紫外線吸収剤、耐衝撃強化剤、顔料、可塑剤、帯電防止剤等が適宜添加される。成形方法は特に制限がないが、通常押出成形法が用いられる。

【0012】本発明の態様をいかに記す。

(1) (A)塩化ビニル系樹脂20~60重量部と
(B)塩素含有量60~70重量%の塩素化塩化ビニル樹脂80~40重量部の合計100重量部の樹脂に、
(C)ポリメチルメタクリレート系加工助剤0.5~30重量部及び(D)有機並びに無機発泡剤を配合してなる発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(2)塩化ビニル系樹脂(A)の平均重合度が400~1200である上記(1)記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(3)塩素化塩化ビニル樹脂(B)が、平均重合度400~1200で、塩素含有率が62~68重量%のものである上記(1)又は(2)記載の発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(4)ポリメチルメタクリレート系加工助剤(C)がメタクリル酸メチルを50重量%以上含有し、かつその0.1grを溶解したクロロホルム溶液100mlの2

5℃における比粘度が0.10～1.00である上記(1)～(3)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(5)塩素化塩化ビニル樹脂(B)の塩素含有量が62～68重量%である上記(1)～(4)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(6)ポリメチルメタクリレート系加工助剤(C)が(A)成分及び(B)成分の合計100重量部あたり1～20重量部である上記(1)～(5)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(7)(D)成分の有機並びに無機発泡剤を、(A)成分及び(B)成分の合計100重量部あたりそれぞれ0.05～1.0重量部及び0.1～5.0重量部配合されてなる上記(1)～(6)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

(8)塩化ビニル系樹脂(A)と塩素化塩化ビニル樹脂(B)の使用比率が重量比で20/80～60/40である上記(1)～(7)記載のいずれかの発泡成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【0013】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。各配合成分の配合量は特記のない限り重量基準である。発泡成形品の特性を下記の方法により調べた。

1)発泡セル状態

成形品の切断面を光学顕微鏡にて観察し、下記のランクで評価する。

A:セルの径が120μm以下の微細でかつ均一な状態である。

B:破壊されて粗くなったセルが散見される。

C:破壊されて粗くなったセルが多い。

2)表面性状

成形品の表面を目視及び指触し、下記のランクで評価する。

A:滑らか

B:若干皸肌

C:皸肌

3)真比重及び成形品比重

JIS K 7112による水中置換法で測定。

4)発泡倍率

上記測定による比重の値を用い、下式により求める。

発泡倍率=真比重/成形品比重

5)耐熱性

JIS K 7207により、B法、4.6kgf/cm²荷重たわみ温度で測定。

【0014】実施例

表1又は表2に示す配合の諸成分をヘンシェルミキサーで均一に混合し、得られた組成物を用いて下記の条件により押出發泡成形を行った。成形品の特性を表1又は表2に示す。

【0015】

押出機シリンダー径:40mmφ

スクリュウ : L/D=22、CR=2.4、回転数=25rpm

設定温度 : C₁=140℃、C₂=150℃、C₃=160℃、C₄=170℃、H=170℃、D=170℃

ダイス形状 : 10×10mm角

ランド長さ : 100mm

【0016】

【表1】

表 1

| | | 実 施 例 | | | | |
|----------------------------|----------------------|-------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 配 合 部 | 塩化ビニル樹脂 *1 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| | 塩素化塩化ビニル樹脂 *2 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 |
| | ポリメチルメタクリレート系加工助剤 *3 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 有機発泡剤 *4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | 無機発泡剤 *5 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | 充填剤 *6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 熱安定剤 *7 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| | 滑 剤 *8 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 成 形 品 の 特 性 | 発泡セル状態 | B | B | A | A | A |
| | 成形品表面性状 | B | A | A | A | A |
| | 真 比 重 | 1.52 | 1.51 | 1.49 | 1.48 | 1.45 |
| | 成 形 品 比 重 | 0.80 | 0.79 | 0.75 | 0.73 | 0.69 |
| | 成形品発泡倍率 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 2.0 | 2.1 |
| 性 | 耐熱変色性 | 84 | 82 | 80 | 78 | 76 |

【0017】注

*1 ZEST103EP7、新第一塩ビ(株)製、塩化ビニルホモ重合体、平均重合度680

*2 ニカテンブT-241、日本カーバイド工業(株)製、塩素含有量64.5重量%、平均重合度600

*3 ハイブレンB403、日本ゼオン(株)製、メチルメタクリレート含有量約90重量%の共重合体、比粘度(0.1g溶解させたクロロホルム溶液100mlよ

り試料を採り25℃で測定)0.78

*4 アゾジカルボンアミド

*5 重炭酸ナトリウム

*6 炭酸カルシウムCCR、白石カルシウム(株)製

*7 カルシウム/亜鉛/錫系複合安定剤

*8 ポリエチレンワックス

【0018】

【表2】

表 2

| | | 比 較 例 | | | | | |
|----------------------------|----------------------|-------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 配 合 部 | 塩化ビニル樹脂 #1 | 10 | 70 | 100 | 40 | 40 | 40 |
| | 塩素化塩化ビニル樹脂 #2 | 90 | 30 | 0 | 60 | 60 | 60 |
| | ポリメチルメタクリレート系加工助剤 #3 | 10 | 10 | 10 | 0 | 10 | 10 |
| | 有機発泡剤 #4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0 | 0.8 |
| | 無機発泡剤 #5 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0 |
| | 充填剤 #6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 熱安定剤 #7 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| | 滑 剤 #8 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 成 形 品 の 特 性 | 発泡セル状態 | C | B | A | C | C | C |
| | 成形品表面性状 | C | A | A | C | B | C |
| | 真 比 重 | 1.53 | 1.44 | 1.40 | 1.49 | 1.49 | 1.49 |
| | 成 形 品 比 重 | 0.90 | 0.85 | 0.81 | 1.15 | 0.93 | 0.42 |
| | 成形品発泡倍率 | 1.7 | 2.2 | 2.3 | 1.3 | 1.6 | 3.5 |
| | 耐熱変色性 | 86 | 73 | 66 | 83 | 83 | 55 |

【0019】注記は表1に同じ。

【0020】本発明の要件を備えた組成物を用いて成形した実施例1～5では、十分な発泡倍率を有し、発泡セル状態及び表面性状が良好で、かつ耐熱性が76～84℃（一般の塩化ビニル樹脂では比較例3のように、66℃程度）に向上した成形品が得られた。塩素化塩化ビニル樹脂の配合割合が本発明の規定より多いと、成形品の耐熱性は向上するものの、発泡倍率、発泡セル状態及び成形品表面性状が悪くなった（比較例1）。逆に、塩化ビニル樹脂の割合が規定より多いと、又は塩素か塩化ビニル樹脂を併用しないと、発泡セル状態及び成形品表面性状は良いものの、耐熱性が不十分であった（比較例2又は比較例3）。ポリメチルメタクリレート系加工助

剤、有機発泡剤又は無機発泡剤のいずれかを欠いた配合であると、得られる成形品は発泡セル状態、成形品表面性状、発泡倍率及び耐熱性のバランスが崩れてどれかに不具合のあるものになった（比較例4～6）。実施例1～5と比較例3を対比すると、耐熱性を除く各特性が略同じであるので、本発明組成物は従来の塩化ビニル樹脂組成物と同様な成形加工性の良さを持つことが判る。

【0021】

【発明の効果】本発明組成物を用いることにより、従来の塩化ビニル樹脂と同様な成形加工性の良さを持ちながら、十分な発泡倍率を有し、発泡セル状態及び表面性状が良好で、かつ耐熱性がの向上した成形品の得られる、押出發泡成形が可能となる。